UEBER

EIN NEUES DILALOMETER

UND DESSEN

VERWENDUNG ZUM STUDIUM DER BEI DER LÖSUNG UND BEI CHEMISCHEN PROCESSEN AUFTRETENDEN VOLUMÄNDERUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

OSKAR KNÖFLER

AUS GRÖBA.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Alle chemischen und physikalischen Processe sind mit Volumenänderungen verbunden, die zum eingehenden Studium sowohl der Anfangs- und Endzustände als auch der Zwischenzustände benutzt werden können.

Man kann derartige Volumenänderungen in zweierlei Weise bestimmen, entweder ermittelt man das specifische Gewicht zu verschiedenen Zeiten, oder man verfolgt mittelst eines Dilatometers die Veränderungen eines bestimmten Anfangsvolumens. Da die letztere Art der Beobachtung ohne weiteres die gesuchte Grösse gibt und zugleich, wie weiter gezeigt werden soll, die bei weitem genauere ist, so ist dieselbe, wo irgend möglich, in Anwendung zu bringen.

Dilatometer sind bekanntlich weite Gefässe, mit denen ein Capillarrohr verbunden ist, an welchem man eintretende Dilatationen oder Contractionen abliest. Die auf die Volumeneinheit bezogene Grösse derselben berechnet sich aus dem Volumen des Gefässes und dem des Capillarrohres. Statt dass man die Flüssigkeit, deren Ausdehnung man bestimmen will, selbst bis in die Capillare hineinragen lässt, schliesst man besser dieselbe mit Quecksilber ab. Die Verschiebungen des in die Capillare reichenden Endes derselben dienen dann zur Messung.

Bisher hat man das Dilatometer fast ausschliesslich zur Bestimmung der durch Temperaturwechsel bedingten Volumenänderungen benutzt, die durch einfache Ausdehnung, Aggregatszustandsänderungen und chemische Umlagerungen hervorgerufen werden. Auf letztere hat zuerst wohl Eilhard Wiedemann bei Untersuchung verschiedener wasserhaltiger Salze das Dilatometer[1]) angewendet.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 561. 1882.

Die bei der Einwirkung mehrerer Körper — zunächst Flüssigkeiten — aufeinander stattfindenden Volumenänderungen sind nur wenig im Dilatometer verfolgt worden. Versuche in dieser Richtung sind nur von Guthrie[1]) angestellt worden. Sein Apparat besteht aus zwei cylindrischen Gefässen *A* und *B*, die durch ein enges kurzes Rohr miteinander communiciren, und von denen das obere in eine Capillare *c* endet. *A* und *B* werden durch eine zweite in *c* einführbare Capillare mit je einer der zu mischenden Flüssigkeiten gefüllt. Der Apparat gestattet keine grosse Genauigkeit der Messungen, weil die Flüssigkeiten schwer vollkommen zu mischen sind, weil auch schon vor Beginn der Messung eine theilweise Mischung stattfindet, und weil die Capillare, um noch eine zweite zur Füllung der Gefässe *A* und *B* einführen zu können, schon ziemlich weit sein muss. Guthrie hat seinen Apparat auch nicht für chemische Reactionen benutzt, sondern nur zu Mischungsversuchen mit je zwei verschiedenen Flüssigkeiten.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Eilhard Wiedemann habe ich das Dilatometer zum Studium der bei Lösungsvorgängen und chemischen Processen auftretenden Volumenänderungen verwendbar zu machen gesucht. Es gelang mir, einen passenden Apparat zu construiren und ihm durch successive Verbesserung eine solche Form zu geben, dass seine Behandlung eine äusserst bequeme ist, und die damit erzielten Resultate sehr genaue sind.

Ich erlaube mir, denselben in Folgendem zu beschreiben, sowie eine Reihe Versuche mit demselben mitzutheilen.

Beschreibung des Apparates.

Die Haupttheile des Apparates sind (s. Figur) zwei Gefässe *A* und *B* und die Messcapillare *S* (theilweise abgebrochen gezeichnet). *A* und *B* stehen miteinander in doppelter Communication; einmal direct durch den Hahn *a* und dann durch das Rohr *mn*, welches durch den Hahn *b* verschliessbar ist. Die Längsaxen der Hähne liegen nicht, wie es die Figur zeigt, in der Ebene des Apparates, sondern sie stehen senkrecht auf

1) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) **18.** p. 495. 1884.

derselben. Das Rohr *mn* mündet in das *B* mit der Messcapillare *S* verbindende Rohr *p*, sodass, auch wenn der Hahn *a* geschlossen — *b* offen ist —, sowohl *A* als *B* mit der Messcapillare in Verbindung stehen. Dieselbe ist mit *p* und dem Apparate selbst bei *S* durch einen Schliff verbunden und letzterer noch mit einem Hahne *f* versehen, vor welchem T förmig nach oben sich noch ein Capillarstück mit Hahn *e* und angeblasener Kugel *E* abzweigt.[1])

In *B* mündet ferner das Capillarrohr *r* mit dem Hahn *c*, in *A* das Capillarrohr *t* mit dem Hahn *d*. Während *r* an *B* fest angeblasen ist, lässt sich *t* von *A* mittelst des in den Tubulus von *A* sich einsetzenden Schliffes trennen. Oberhalb der Hähne lassen sich an *r* und *t* Kugeltrichter mittelst Schläuchen anfügen; eine feste Verbindung durch Anschmelzen würde die Reinigung von *C* und *D* erschweren.

Die Dimensionen des verwendeten Apparates waren so gewählt, dass *A* ca. 100 ccm, *B* ca. 50 ccm fasste; ein Millimeter des Capillarrohres hatte 1,169 cmm Inhalt, seine Gesammtlänge betrug etwa 1 m. Unter der Capillare *S* war ein in Millimeter getheilter Maassstab befestigt und dieselbe in Bezug auf denselben calibrirt — sie war so gut wie vollkommen cylindrisch. An der von dem Haupttheile des Apparates abgewandten Seite ist an die Messcapillare noch ein Schliff *σ* angeschmolzen, welcher eine leicht zu lösende Verbindung der Capillare mit einer Drechsel'schen Flasche bildet. Die Drechsel'sche Flasche *F* ist ihrerseits noch mit einer kleinen Handluftpumpe verbunden.

An den Griff des Hahnes *a* ist ein kleiner Holzarm befestigt, um denselben leicht von oben handhaben zu können.

Der ganze Apparat bis zum Schliff *S* wird auf einem Brette mit Querleisten (um das Ziehen zu verhindern) und entsprechenden Ausschnitten für die Hähne und Gefässe befestigt, die Schliffe werden zur Sicherheit mit Gummibändern zusammengehalten, wozu die Glasansätze *hh* dienen, und ebenso die Hähne mit Gummibändern fest angedrückt.

---

1) Die Glasapparate wurden in vorzüglichster Weise von Hrn. Glaskünstler Götze in Leipzig angefertigt.

Das Fetten der Hähne und Schliffe geschah in den meisten Fällen mit gewöhnlichem Hahnenfett (Talg mit Wachs), in den Fällen, wo mit Aetzalkalien gearbeitet wurde, mit einem Gemisch aus 2 Theilen Vaseline und 1 Theil unvulcanisirtem Kautschuk (bei ca. 150° zusammengeschmolzen).

Zur Fettung des Tubulusschliffes von *A* empfiehlt es sich, immer das letztere Gemisch anzuwenden, da man dann den Schliff *t* vollkommen fest eindrehen kann.

Im allgemeinen scheint gewöhnliches Fett länger dicht zu halten als das Vaseline-Kautschukgemisch; jedoch hat dieses den Vorzug, auch bei Temperaturen, bei denen ersteres schmilzt, noch dicht zu halten.

Ausführung der Versuche. Der Gang der Versuche ist im wesentlichen folgender:

Man füllt den Apparat erst ganz mit Quecksilber, führt, während Hahn *a* geschlossen ist, durch *t* in *A*, durch *r* in *B* die Versuchsflüssigkeiten ein, liest den Stand des Quecksilbers in der Messcapillare ab und bewirkt durch Oeffnen des Hahnes *a* die Mischung der Flüssigkeiten, die Volumenänderung an der Capillare *S* beobachtend.

Die Füllung des ganzen Apparates mit Quecksilber geschieht, da in den Capillarröhren leicht Luftbläschen hängen bleiben, am besten so, dass man, während die Hähne *c*, *e*, *f* geschlossen, *a*, *b*, *d* offen sind, durch *t* den Apparat vollkommen evacuirt und dann durch *E*, resp. *e* Quecksilber zufliessen lässt, bis der ganze Apparat gefüllt ist. Um das Mitreissen von Luftbläschen zu vermeiden, schliesst man *e* vor jeder Neufüllung von *E*. Sind *B* und *A* gefüllt, so öffnet man *c* und *d*, nachdem man *C* und *D* aufgesetzt hat, bis das Quecksilber eben in die Kugeln eintritt, und schliesst dann *c* und *d*. Durch Oeffnen von *f* füllt man auch die Capillare *S* mit Quecksilber, schliesst *e* und entfernt etwa über *σ* hinausgetretenes Quecksilber nach dem Lösen des Schliffes.

Um die Versuchsflüssigkeiten einzuführen, verbindet man die leere Flasche *F* durch *σ* mit dem Apparate.

Der Hahn *a* wird dann geschlossen, ebenso *f*, *d* wird ge-

öffnet (wenn man *A* zuerst füllen will), *F* evacuirt und in *D* etwa $^1/_{10}$ ccm mehr von der ersten Flüssigkeit gebracht, als man anwenden will. Oeffnet man *f*, so wird Quecksilber nach *F* gesaugt, und in *A* tritt dafür die Versuchsflüssigkeit ein. Wenn diese eingeführt ist, wobei man sorgfältig darauf zu achten hat, dass zuletzt keine Luftbläschen mitgerissen werden, schliesst man *f*, stellt in *F* wieder gewöhnlichen Druck her, löst σ und lässt das im abgenommenen Theile noch befindliche Quecksilber nach *F* fliessen. Aus dem Gewicht des in *F* befindlichen Quecksilbers ergibt sich durch Division durch das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der herrschenden Temperatur das Volumen der angewandten Lösung sehr genau. Jetzt schliesst man *d*, öffnet *e*, evacuirt *F* nach dem Entleeren wieder und füllt *B* in derselben Weise mit der in *C* einzugiessenden zweiten Flüssigkeit wie vorher *A*. Das angewandte Volumen ergibt sich ebenso aus dem Gewicht des abgeflossenen Quecksilbers. Die Flüssigkeitsmengen wählt man so, dass *A* höchstens zu $^1/_4$ bis $^1/_3$, *B* höchstens zu $^2/_3$ mit Versuchsflüssigkeit erfüllt ist. Bei grossen Volumenänderungen, wo es zur Erzielung genauer Resultate sehr darauf ankommt, dass die Flüssigkeitsvolumina, die in Reaction treten, genau die bestimmten sind, muss man noch dafür Sorge tragen, dass die Wandungen von *B* schon vorher mit der dort einzuführenden Flüssigkeit benetzt sind. Um noch den in den Capillaren *r* und *t* befindlichen (schon mit gemessenen) Theil der Flüssigkeit nach *B*, resp. *A* zu bringen, verdrängt man denselben mit Quecksilber, indem man *F* evacuirt, in *D* und *E* etwas Quecksilber giesst, *f* öffnet, während *c* noch offen ist; wenn dann *r* ganz mit Quecksilber gefüllt ist, schliesst man *c* und öffnet *d*, bis auch alle Flüssigkeit aus *t* nach *A* gedrängt ist. Nun schliesst man auch *d* und bringt den ganzen am Brett befestigten Apparattheil, soweit als durch die punktirte Horizontallinie angegeben ist, in ein Wasserbad. Als solches diente ein grosses Gefäss, ein eiserner Topf von 14 l Inhalt, der, um den Einfluss der äusseren Temperatur möglichst zu beschränken, mit Filz umwickelt wurde. Ein durch einen Aspirator erzeugter Luftstrom mischte die Flüssigkeit in dem Topfe fortwährend durch, sodass in dem ganzen Wasserbade dieselbe

Temperatur herrschte. Dieselbe wurde durch ein Thermometer, das in $^1/_{20}{}^0$ C. getheilt war und 0,01° C. zu schätzen gestattete, gemessen.

Bei der Ausführung des Versuches selbst bringt man zunächst den Quecksilberfaden in der Capillare an eine passende Stelle. Dies geschieht dadurch, dass man an *E* einen Schlauch ansetzt und, während *e* und *f* geöffnet sind, und in *F* Atmosphärendruck herrscht, ansaugt. Je nachdem Contractionen oder Dilatationen auftreten werden, stellt man das Quecksilber in der Capillare nahe dem Ende oder dem Anfang der Scala, in zweifelhaften Fällen ungefähr in die Mitte derselben. Wenn Temperaturausgleichung stattgefunden hat, und sich der Stand des Thermometers im Bade und des Quecksilbers in der Capillare nicht mehr ändern, liest man beide ab.

Oeffnet man jetzt den Hahn *a*, was durch den langen an ihm angebrachten Holzarm geschehen kann, ohne dass man das Wasser mit der Hand erwärmt, so fliesst sofort Quecksilber aus *A* durch *b* nach *B* und treibt alle in *B* enthaltene Flüssigkeit durch *a* nach *A*, ausser der an den Wandungen von *B* haftenden kleinen Menge, auf die schon bei der Messung des verwendeten Volumens Rücksicht genommen wurde. Durch schwache Bewegung des ganzen Apparates lassen sich die Flüssigkeiten sehr leicht vollkommen mischen; dies wird durch das Quecksilber, welches dabei Wellen schlägt, sehr befördert. Das Mischen erfolgt um so leichter, je grösser der Durchmesser von *A* ist; deshalb macht man *A* im Verhältniss zur Höhe sehr weit. Die bei der Mischung auftretenden Volumenänderungen lassen sich direct an der Capillare verfolgen und ihrer Grösse nach bestimmen. In der Regel werden dieselben mit einer Wärmeentwickelung, resp. -bindung verknüpft sein; man muss daher, auch wenn die Reaction sofort vollständig verläuft, einige Zeit warten, bis sich der Stand in der Messcapillare nicht mehr ändert. Auch hierbei ist die Gegenwart des Quecksilbers von grossem Vortheil, dasselbe vermittelt den Temperaturausgleich in kurzer Zeit. Nachdem Constanz eingetreten ist, liest man wieder den Stand in der Capillare und am Thermometer ab.

Bei der Anwendung der Methode ist es von grösster

Wichtigkeit, dass die Temperatur der untersuchten Lösungen und des als Hülfsflüssigkeit dienenden Quecksilbers am Anfang und Ende dieselbe ist, resp. dass die Volumina auf gleiche Temperatur reducirt werden, da das Dilatometer selbst ein sehr empfindliches Thermometer ist; $0{,}1^0$ Erwärmung bewirkte eine Verschiebung in der Capillare um 2 mm.

Handelt es sich darum, zu ermitteln, welche Volumenänderungen eintreten, wenn man eine bestimmte Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen einer zweiten mischt, so bringt man die erstere anfänglich nach *A* und kann nach der jedesmaligen Ablesung, und nachdem *a* wieder geschlossen worden, eine neue Menge der zweiten Flüssigkeit nach *B* bringen und so fort.

Bei der Reinigung des Apparates ist es im allgemeinen nicht nöthig, ihn vollkommen zu entleeren, sondern es genügt, wenn man *B* zunächst mit der Flüssigkeit ausspült, die es beim folgenden Versuche aufnehmen soll, und nur *A* vollkommen reinigt. Das Ausspülen von *B* geschieht ganz analog wie beim Versuch selbst, man füllt es bei geschlossenem Hahn *a* und treibt den Inhalt dann durch Oeffnen von *a* nach *A*. Um *A* wieder zum neuen Versuche vorzubereiten, schliesst man hierauf *a*, nimmt das Rohr *t* ab und entfernt das über dem Quecksilber in *A* stehende Gemisch durch Absaugen oder Abschlämmen mit reinem Wasser. Genügt dies nicht, sitzt an den Gefässwänden etwa Niederschlag u. s. w., so wird derselbe durch geeignete, Quecksilber nicht angreifende Lösungsmittel entfernt und auch mit Wasser gut nachgespült. Für manche Fälle, z. B. beim Ausfällen von Niederschlägen ist es, wie eine einfache Rechnung zeigt, fast belanglos, ob die Wandungen des oberen Gefässes mit Wasser benetzt sind oder nicht. Man füllt dann *A* nach dem Reinigen mit reinem Wasser, verdrängt dieses durch Quecksilber, welches man durch *Ee* einfliessen lässt oder direct durch den Tubulus von *A* eingiesst, saugt wieder soviel Quecksilber aus *A* heraus, dass der Tubulusschliff frei ist, und setzt nach dem Trocknen und Neufetten der geschliffenen Stellen das ebenfalls gereinigte Rohr *t* zunächst ohne *D* auf. Durch Oeffnen von *e* und *d* füllt man *A* vollkommen und drängt die letzten kleinen Mengen Wassers

durch *t* hinaus, ebenso die in *r* etwa befindliche Flüssigkeit durch Oeffnen von *c*. Hierauf setzt man auch *C* und *D* wieder auf und verfährt weiter wie zuerst.

Vielfach ist aber das Trocknen von *A* unerlässlich. Zu dem Ende entleert man *A* soweit, dass das Quecksilber wenig über dem Hahn *a* steht — der Hahn *b* wird vorher geschlossen — und spült nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether aus. Alle diese Operationen geschehen am bequemsten durch den Tubulus von *A*; man leitet nun Luft durch *A*, bis der Aetherdampf verjagt ist, setzt *t* auf, evacuirt mehrmals und zuletzt vollkommen, um, nachdem *C* wieder geöffnet, durch *Ee* mit Quecksilber wie früher zu füllen. Es ist noch zu beachten, dass, wenn z. B. *a* und *b* geschlossen sind, *e* oder *f* geöffnet werden müssen, damit nicht durch Ausdehnung des Quecksilbers der Apparat gesprengt wird. Wird es nöthig, auch *B* zu trocknen, so entleert man am Besten den Apparat ganz. Man muss dann nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether alle Hähne und Schliffe neu fetten, was bei vielem Gebrauch des Apparates ohnehin öfter geschehen muss.

Discussion der Methode. Abgesehen von den später folgenden experimentellen Belegen für die Brauchbarkeit der beschriebenen dilatometrischen Methode kann man sich schon durch Erwägung der möglichen Fehlerquellen von der mit derselben erreichbaren Genauigkeit eine Vorstellung machen. Vorausgesetzt, dass man die sogleich zu besprechenden Grenzen der Anwendbarkeit der Methode nicht überschreitet, sind nur Fehler in zwei Richtungen möglich, und zwar bei der Bestimmung der angewandten Volumina und der der eingetretenen Dilatation. Der Einfluss eines eventuellen Fehlers bei der Messung der angewandten Flüssigkeitsmengen wächst in dem Maasse, wie die Grösse der Volumenänderung selbst. Die Art der Bestimmung der ersteren durch Wägen des ausgeflossenen Quecksilbers und die Construction des Apparates gestatten dieselbe im oberen Gefässe bis auf wenige Kubikmillimeter genau, wenn man nur den Capillarhahn *d* und das Rohr *t* recht eng (0,5 mm Durchmesser) wählt, damit das Quecksilber alle Flüssig-

keit verdrängen kann, und der an den Wandungen der Capillarröhren haftende Theil möglichst klein wird. Das Volumen von *B* kann stets nur als auf einige Hundertstel Kubikcentimeter sicher angesehen werden. Man kann es wohl genauer bestimmen; indess ist dies ohne Werth, weil wie bei jeder Pipette die an den Glaswandungen haftenbleibende Flüssigkeitsmenge nicht immer genau dieselbe ist. Man wird daher zur Erzielung möglichster Genauigkeit die Flüssigkeit, deren Menge bei der Rechnung in erster Linie in Betracht gezogen wird, immer nach *A* bringen.

Im Durchschnitt ist die Grösse der Summe der beiden verwendeten Volumina doch mindestens auf 0,02 ccm sicher, die Messung des Volumens, also wenn man z. B. 50 ccm hatte — der Apparat gestattet in der beschriebenen Grösse mit mehr als 100 ccm zu arbeiten —, auf 0,04 Proc. richtig. Da die Dilatationen meist nur Zehntelprocente und höchstens bis etwa 2 Proc. betragen, so würden die Volumenbestimmungen demnach das Resultat um 0,004 bis höchstens 0,080 Proc. fehlerhaft machen können.

In höherem Maasse, und zwar mit ihrer ganzen Grösse, fallen Fehler bei der Bestimmung der eingetretenen Dilatation ins Gewicht. Es ist selbstverständlich, dass die Messcapillare auf das sorgfältigste auscalibrirt sein muss. Die bei den vorliegenden Versuchen meist verwendete, von ca. 1,3 mm innerem Durchmesser, war bei einer Länge von 900 mm zufällig so gut wie ganz cylindrisch; verschiedene andere erwiesen sich aber nicht nur als conisch, sondern zeigten auch noch an verschiedenen Stellen Unregelmässigkeiten in der lichten Weite. Eine Correctionstabelle und die Vorsichtsmaassregel, dass man immer dieselben Theile der Capillare verwendet, lassen auch dann noch richtige Zahlen finden. Je nach der Grösse der zu erwartenden Dilatation wählt man Messcapillaren von verschiedenem Durchmesser, wenn möglich so, dass man immer eine Verschiebung des Quecksilberfadens um mindestens 100 mm hat; man ist so auch von eventuellen kleinen Fehlern des Maassstabes weniger abhängig. Die Capillare enger als $^1/_1$ bis $^1/_2$ mm zu wählen, ist aber auch nicht thunlich, indem, wenigstens bei Contractionen, Gefahr des Zerreissens des

Quecksilberfadens eintritt, und ausserdem der Einfluss der Temperaturschwankungen unverhältnissmässig gross wird.

Die gefundene Dilatation ist nur dann die wahre, wenn das ganze Dilatometer nicht die geringste Temperaturänderung erfahren hat. Da nun einerseits bei jedem chemischen Processe und Lösungsvorgange Wärmetönungen auftreten, und da ferner die umgebende Luft und also auch das Wasserbad nie absolut constante Temperatur behalten, so muss die scheinbare Dilatation um einen entsprechenden Werth corrigirt werden.

Die Correction für die im Wasserbade befindlichen Theile ist die weitaus wichtigste und erfordert für die Temperaturmessung ein äusserst genaues Thermometer, da das Dilatometer selbst ein sehr empfindliches Thermometer ist. An dem beschriebenen Apparate brachte z. B. eine Temperaturänderung um 0,01° C., in der Capillare mit 0.6 mm Durchmesser eine Verschiebung von 3 mm hervor.

Bei Versuchen, die längere Zeit währen, z B. Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten, ist eventuell auch noch für die in der Luft befindlichen Apparattheile eine Correction anzubringen, da Temperaturschwankungen des in ihnen enthaltenen Quecksilbers ebenfalls den Stand in der Messcapillare beeinflussen. Man sorgt schon deshalb dafür, dass die in der Luft befindlichen Apparattheile möglichst geringen Inhalt haben. Immerhin wird derselbe aber inclusive halber Messcapillare 0,5—1 ccm betragen. Wenn sich diese um 2—3° erwärmen, dehnen sie sich um 0,3—0,6 cmm aus, entsprechend einer Verschiebung in der erwähnten engen Capillare von 1—2 mm.

Die einzige Möglichkeit, wie die beobachtete Dilatation — abgesehen von nachstehend besprochenen Ausnahmefällen, wo Nebenreactionen auftreten — noch fehlerhaft werden könnte, ist die, dass sich das Volumen der Gefässe durch äussere Einflüsse ändert. Dies ist bei der gewählten Dicke von mindestens $^1/_2$ mm Wandstärke nur noch durch den in den Tubulus von *A* einzusetzenden Stopfen *t* möglich. Man hat daher Sorge zu tragen, dass derselbe fest sitzt und während des Versuchs nicht gelockert wird. Wegen seines verhältnissmässig grossen Durchmessers ist eine geringe Verschiebung in verticaler Rich-

tung von bedeutendem Einfluss auf den Stand des Quecksilbers in der Messcapillare.

So vielseitig die Anwendbarkeit der dilatometrischen Methode in der angeführten Form ist, ist sie doch nicht unbegrenzt. In erster Linie sind solche Flüssigkeiten von den Versuchen auszuschliessen, die das Quecksilber angreifen, resp. durch Umsetzung solche Körper liefern können: Salpetersäure, Edelmetalllösungen, die Chloride derjenigen Metalle, die auch Chlorüre bilden, u. a. Ferner ist die Methode nicht brauchbar, sobald die geringsten Mengen Gase entstehen, sei es durch chemische Reactionen, sei es dadurch, dass das Gemisch der Versuchslösungen von einem in diesen enthaltenen Gase, etwa Luft, weniger zu lösen vermag als die Lösungen für sich allein. Aus dem letzten Grunde empfiehlt es sich auch, die Versuchsflüssigkeiten soweit als möglich luftfrei zu verwenden. Für höhere Temperaturen ist die Methode nur so lange brauchbar, als das zum Schmieren der Hähne verwendete Material dicht hält; dasselbe gilt für Flüssigkeiten, welche das Hahnfett bei gewöhnlicher Temperatur lösen. In einzelnen Fällen der letzteren Art bewährte sich eine concentrirte Lösung von Zucker in wasserhaltigem Glycerin.

Diejenigen Volumenänderungen, welche sich vollziehen, ohne dass feste Körper abgeschieden werden, können natürlich auch durch specifische Gewichtsbestimmungen erschlossen werden, es lässt sich aber zeigen, dass die aus den letzteren erhaltenen Resultate an Genauigkeit wesentlich hinter denen zurückstehen, welche die dilatometrische Methode liefert, indem alle kleinen Fehler, welche bei der Bestimmung der specifischen Gewichte gemacht werden, die zu ermittelnde Dilatation procentisch in viel höherem Maasse fehlerhaft machen.

Wenn man z. B. eine Kochsalzlösung vom specifischen Gewicht 1,1 mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Wasser verdünnt, so ist das resultirende Volumen kleiner als die Summe der angewandten Volumina, es tritt eine Contraction von etwa $\frac{1}{2000}$ ein. Im Dilatometer lässt sich dieselbe mindestens auf $^1/_{25}$ ihres Werthes, also auf $0{,}0_4 2 = 0{,}002$ Proc. bestimmen; dagegen würde die specifische Gewichtsmethode höchstens die

vierte Decimale genau liefern, entsprechend 0,010 Proc. des Gesammtvolumens = 20 Proc. der Contraction; ein Fehler von einem halben Zehntel Procent in der specifischen Gewichtsbestimmung würde überhaupt keine Dilatation mehr finden lassen.

Aus dieser Rechnung erklärt sich also, dass die specifische Gewichtsmethode durchaus ungeeignet ist, Dilatationen der angegebenen Art mit Sicherheit zu bestimmen. Dasselbe ergibt sich auch aus den vorhandenen, vielfach sehr sorgfältigen Bestimmungen der specifischen Gewichte von wässerigen Salzlösungen. Stellt man an der Hand der besten derselben den Gang der Contraction als Function des Wassergehaltes der Lösung graphisch dar, so zeigen die betreffenden Curven vielfache Unregelmässigkeiten. Schon a priori muss man Regelmässigkeiten in dem einen oder anderen Sinne erwarten, den directen Beweis dafür, dass solche vorhanden sind, liefern die mit dem Dilatometer erhaltenen Zahlen (s. u.), welche ein stetiges und regelmässiges Absteigen der Curven zeigen.

Nun sind allerdings die Volumenänderungen beim Verdünnen von Salzlösungen sehr kleine, bis etwa 0,2 Proc. des Volumens; bei chemischen Reactionen wie Neutralisationen u. s. w. können sie bis etwa 2 Proc. des Volumens betragen, dann liefert auch die specifische Gewichtsmethode Zahlen, die bis auf 1 Proc. ihres Werthes sicher sein können. Entsprechend erhöht sich aber auch die Genauigkeit der dilatometrischen Methode.

Sollen ferner allgemeine Beziehungen abgeleitet werden, so muss man stets die Volumina und nicht die specifischen Gewichte in Betracht ziehen, bestimmt man daher letztere, so bedarf es noch einer Umrechnung, während die vorliegende Methode die gesuchten Grössen direct liefert.

Scheiden sich bei der eintretenden Reaction Niederschläge aus, so ist die specifische Gewichtsmethode nicht mehr direct brauchbar. Nur für Niederschläge, die sich beim Trocknen weder chemisch noch physikalisch verändern, könnte man durch Sonderbestimmung des specifischen Gewichtes des getrockneten Körpers auf umständlichem Wege Zahlen finden, die aber, wie alle specifischen Gewichtsbestimmungen fein vertheilter

fester Körper wenig genau werden würden. Ueberdies verändern sich, wie dies theilweise bekannt ist und theilweise aus noch zu besprechenden Versuchen hervorgeht, die meisten Niederschläge entweder schon nach der Fällung oder beim Trocknen. Dann ist die specifische Gewichtsmethode unbrauchbar. Hier bildet die dilatometrische Methode das einzige Mittel zum Studium der Volumenänderungen. In solchen Fällen, wie bei allen langsam verlaufenden chemischen oder physikalischen Processen, treten die Vortheile der dilatometrischen Methode noch ganz besonders hervor. Die specifische Gewichtsmethode setzt stets voraus, dass während der Bestimmung keine Zustandsänderungen eintreten, und bietet keine Möglichkeit, solche eventuell direct zu erkennen; die dilatometrische Methode hingegen gestattet nicht nur dies mit Leichtigkeit, sondern ist auch das bequemste Mittel, erstere mit Bezug auf die Zeit ununterbrochen zu verfolgen und ihrer Grösse nach auf das genaueste zu bestimmen. Die Methode ist eine qualitativ-quantitative und daher auch zum Nachweis von physikalischen oder chemischen Veränderungen vorzüglich geeignet. Unter den später angeführten Versuchen finden sich verschiedene Beispiele, wo derartige Processe, die bisher theils noch nicht beobachtet, theils ihrer Natur nach nicht erklärt waren, erkannt wurden.

Anwendung des Dilatometers. Aus dem Vorstehenden ergeben sich folgende Arten der Anwendung des beschriebenen Apparates:

1. Zur Untersuchung der Erscheinungen, welche beim Mischen von Flüssigkeiten auftreten, die nicht chemisch auf einander wirken.

2. Zur Untersuchung der Volumenänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch auf einander wirken, z. B. sich neutralisiren, Niederschläge ausscheiden u. s. w.

3. Zur Erkennung (Nachweis), Bestimmung und Verfolgung des zeitlichen Verlaufes von physikalischen oder chemischen Processen, welche nach Vollendung der ersten Einwirkung beim Mischen von Flüssigkeiten auftreten (Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten und Affinitätsgrössen u. s. w.).

In Folgendem ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, welche dazu dienen sollen, die Anwendbarkeit, resp. Brauchbarkeit des Dilatometers für die genannten Zwecke zu zeigen.

Versuche.

Bestimmung der Volumenänderungen beim Mischen verschiedener Lösungen mit wechselnden Mengen Wasser.

Die Bildung eines Gemisches zweier homogener Flüssigkeiten ist stets mit Volumenänderungen verbunden. Dieselben wurden, wie schon besprochen, bisher durch die specifische Gewichtsmethode ermittelt, welche aber, wie bereits oben gezeigt wurde, keine grosse Genauigkeit der Bestimmung der Volumenänderung gestattet. Dass die dilatometrische Methode hier sehr brauchbar ist, zeigen die folgenden Versuche. Dieselben erstrecken sich auf wässerige Lösungen von festen und gasförmigen Körpern. Die Beispiele mit festen Körpern beziehen sich auf verschiedene Salze und zwei Colloide.

Man hätte bei den Versuchen mit Salzen auch die Volumenänderungen beim Lösen von festen Körpern direct bestimmen können, und in der That wurden einige Bestimmungen ausgeführt; aus unten zu erörternden Gründen wurde aber für die angegebenen Versuche von concentrirten Lösungen ausgegangen. Beim Ausgang vom festen Salz brachte man dasselbe (NaCl) in gewogener Menge durch den Tubulus von *A*, das theilweise von Quecksilber entleert war, setzte *t* auf und evacuirte bei geschlossenen Hähnen *a*, *c*, *e*, *f* vollkommen. Beim Oeffnen von *e* erfüllte das Quecksilber das Gefäss *A* vollkommen, das Salz so vollkommen durchdringend, dass jedenfalls alle Poren desselben erfüllt waren. Nach *B* brachte man bei geschlossenem *a* das Wasser und leitete den Process ähnlich ein wie bei Verwendung zweier Flüssigkeiten durch Oeffnen von *a*. In dem Maasse, als sich das Salz löste, trat eine bedeutende Contraction ein. Die Methode wurde aber hierfür verlassen und die erste Contraction aus dem genau bestimmten specifischen Gewichte einer concentrirten Lösung berechnet. Der Grund liegt darin, dass die Lösung, da zur Erzielung einer concentrirten Lösung nur ein kleiner Ueber-

schuss an Wasser verwendet wurde, sehr langsam vor sich ging, umsomehr als das Salz immer unten auf dem Quecksilber lag. Beschleunigung durch Erwärmen war ausgeschlossen und beim Versuch, diese durch Umschwenken herbeizuführen, blieben Salztheile an der Gefässwand hängen, wurden theilweise vom Quecksilber bedeckt und so dem lösenden Einflusse des Wassers ganz entzogen.

Bei den folgenden Versuchen wurde die concentrirte Salzlösung in *A* gebracht, in *B* wiederholt verschiedene Mengen luftfreies Wasser, bis *A* ziemlich gefüllt war, oder die Dilatationen nur noch einige Millimeter betrugen. Die Art der Berechnung der Resultate soll an einem Beispiel gezeigt werden.

Folgendes diene zunächst zur Erklärung der Tabelle:

Columne *a* enthält die in *A* eingebrachte Menge der Salzlösung in ccm,

„ *b* die darin enthaltene Menge wasserfreien Salzes in g,

„ *c* die anfangs vorhandene und jedesmal zugesetzte Menge Wasser in g

„ *d* das jedesmal vorhandene Gesammtwasser in g,

„ *e* die auf 1 g wasserfreies Salz kommende Wassermenge in g,

„ *f* die Zahl der auf 1 Molecül wasserfreies Salz kommenden Molecüle Wasser,

„ *g* die Differenzen der letzteren,

„ *h* die beobachtete Volumenänderung in cmm,

„ *i* das Volumen des angewandten Salzes in cmm, unter der Voraussetzung, dass das Volumen des Wassers beim Lösungsvorgang und Verdünnen unverändert bliebe; die zur Berechnung des ersten Volumens angenommenen specifischen Gewichte sind bei jedem Salze besonders angegeben,

„ *k* die aus *h* abgeleiteten (scheinbaren) Molecularvolumina des Salzes,

„ *l* die Differenzen dieser Molecularvolumina,

„ *m* die Differenzen der (scheinbaren) Molecularvolumina pro Molecül Wasser innerhalb eines jeden Intervalls, also $\frac{l}{g}$. Diese Zahlen sind gleichbedeutend mit

den Differentialquotienten des Molecularvolumens nach der Zahl der Molecüle Wasser.

Die angegebenen specifischen Gewichte wurden mit einem und demselben Pyknometer bei genau 17,5° C. bestimmt und auf Wasser von 17,5° C. berechnet.

Chlornatrium.

Es wurde eine Lösung von 17,343 g chemisch reinem Chlornatrium in 51,060 g Wasser hergestellt und deren specifisches Gewicht = 1,1950 gefunden.

1 ccm der Lösung enthielt sonach $\begin{matrix} 0{,}8921 \text{ g Wasser} \\ 0{,}3029 \text{ g NaCl} \end{matrix}$.

Das specifische Gewicht des festen Salzes ist = 2,10 angenommen.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*	*m*
1	—	3,933	—	—	—	—	—	—	1873,0	27,86	—	—
2	12,98	3,933	11,580	11,580	2,94	9,57	9,57	—	1389,0	20,66	7,20	0,7516
3	·	·	2,493	14,073	3,58	11,63	2,06	28,0	1361,0	20,26	0,40	0,1914
4	—	—	2,390	16 463	4,19	13,60	1,97	– 19,9	1341,1	19,95	0,31	0,1574
5	—		5,101	21,564	5,48	17,81	4,21	– 43,3	1297,8	19,30	0,65	0,1540
6	·	—	5,097	26,661	6,78	22,03	4,22	33,3	1264,5	18,81	0,49	0,1161
7	—	—	5,127	31,788	8,07	26,27	4,24	27,4	1237,1	18,41	0,40	0,0944
8	—	·	5,156	36,944	9,35	30,60	4,33	22,8	1214,3	18,06	0,35	0,0809
9	·	—	4,891	41,835	10,60	34,57	3,97	– 18,7	1195,6	17,78	0,28	0,0705
10	·	—	7,893	49,728	12,65	41,10	6,43	—22,2	1173,4	17,46	0,32	0,0498
11	·	—	7,612	57,340	14,59	47,40	6,30	–18,7	1154,7	17,18	0,28	0,0444
12	·		10,124	67,464	17,14	55.76	8,36	– 19,4	1135,3	16,89	0,29	0,0347
13	·	·	14,757	82,221	20,89	67,95	11.19	—22,8	1112,5	16,74	0,15	0,0130

In analoger Weise wurden untersucht und berechnet:

Chlorkalium, Chlorammonium, schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Magnesium, Ammoniak, Zucker, Caramel.

Bei allen diesen Substanzen zeigt sich, dass, wenn man die in Columne *k* berechneten scheinbaren Molecularvolumina als Functionen der unter *f* angegebenen Zahl Molecüle Wasser pro Molecül Substanz graphisch darstellt, die resultirenden Curven sehr regelmässig verlaufen. Selbst die Differentialquotientencurven aus den in *m* gegebenen Differenzen der scheinbaren Molecularvolumina pro Molecül Wasser als Functionen

des Gesammtwassergehaltes dargestellt, sind so regelmässig, als man es nur erwarten kann.

Statt der vollständigen Tabellen sollen für die genannten 7 Substanzen nur die aus den Differentialquotientencurven durch graphische Interpolation erhaltenen Werthe von 5 zu 5, resp. 10 zu 10 Mol. Wasser gegeben werden:

Mol. H_2O	NaCl	KCl	NH_4Cl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	NH_3	Zucker	Caramel
5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,171	—	0,106	—	—	—	—	—
20	0,132	0,120	0,072	—	—	—	—	—
25	0,100	0,083	0,054	—	—	—	—	—
30	0,083	0,060	0,040	—	0,350	0,083	0,095	0,051
35	0,069	0,042	0,030	—	0,290	0,045	0,085	0,046
40	0,053	0,039	0,019	—	0,225	0,015	0,075	0,041
45	0,046	0,036	0,016	—	0,189	0,008	0,065	0,036
50	0,040	0,033	0,014	—	0,153	0,003	0,055	0,031
60	—	0,027	0,013	—	0,116	—	0,042	0,021
70	—	0,020	0,013	—	0,095	—	0,037	0,015
80	—	0,013	—	—	0,074	—	0,030	0,011
90	—	0,013	—	0,250	0,064	—	0,024	0,008
100	—	0,010	—	0,172	0,054	—	0,018	0,007
150	—	0,009	—	0,033	—	—	0,011	0,003
200	—	0,004	—	0,027	—	—	0,007	0,002
300	—	—	—	0,022	—	—	0,003	-

Die Zahlen für die einzelnen Substanzen zeigen eine sehr regelmässige Abnahme, trotzdem sie von eventuellen Fehlern bei der Ablesung in sehr viel höherem Maasse beeinflusst werden als die Contractionen selbst. Die Unterschiede zwischen den Zahlen für verschiedene Substanzen rühren von der grossen Verschiedenheit der Moleculargewichte her.

Zucker und Caramel waren mit gewählt worden zum Vergleich des Verhaltens der Lösung eines Krystalloides mit der eines Colloides; sie zeigten beide Contraction beim Verdünnen, die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen zeigen annähernd gleichartige Abnahme. Es ist also zwischen dem Verhalten des Colloides und Krystalloides kein Unterschied zu bemerken. Sie sind verschieden gross, weil das Molecularvolumen des wasserfreien Caramels gleich dem des Zuckers angenommen ist.

Colloides Eisenoxydhydrat.

Es wurde auch die Lösungsdilatation eines unorganischen Colloides untersucht oder vielmehr die beim Ausscheiden desselben aus der Lösung auftretende Volumenänderung. Eine durch Dialyse erhaltene wässerige Eisenoxydhydratlösung wurde im Dilatometer durch Chlorkaliumlösung zum Gerinnen gebracht. Die Eisenlösung enthielt in 1 ccm $\begin{matrix}0{,}9953\text{ g } H_2O \\ 0{,}0342\text{ g } Fe_2O_3\end{matrix}$ und hatte das specifische Gewicht 1,0295. Je 15,0 ccm derselben wurden mit 10 ccm einer 0,938 g KCl enthaltenden Lösung gefällt. Die beobachteten Dilatationen waren a 12,0, b 13,3 cmm. Davon sind je 13 cmm für die durch Verdünnung der Chlorkaliumlösung mit den entstehenden ca. 14,5 g Wasser bedingte Contraction, deren Grösse aus obigen Versuchen mit Chlorkalium berechnet werden kann, abzuziehen. Es ergibt sich daraus das eigenthümliche Resultat, dass das gelöste Eisenhydroxyd in der Lösung scheinbar gar kein Volumen einnimmt. Es wäre von Interesse, auch andere Colloide in ähnlicher Weise zu untersuchen, umsomehr als derartige Versuche bisher nicht angestellt worden sind.

Volumenänderungen bei chemischen Reactionen.

Von chemischen Processen wurden im Dilatometer verfolgt a) Mischung von Salzlösungen, b) Neutralisationen, c) Fällungen von Niederschlägen.

a) Mischung von Salzlösungen.

Einige angestellte Mischungsversuche mit Salzlösungen sollen hier mit angeführt werden, obschon dabei vielleicht theilweise nur physikalische Processe stattfinden.

1. Schwefelsaures Natron und Chlornatrium:

10,0 ccm einer 2,975 g NaCl enthaltenden Lösung wurden dreimal mit je 20,75 ccm, enthaltend je 1,805 g = $^1/_4$ Molecül Na_2SO_4 in Bezug auf die angewandte NaCl-Menge, einer Lösung von Natriumsulfat gemischt und beobachtet eine Contraction von a) 17,3 cmm, b) 3,5 cmm, c) 1,5 cmm.

2. Chlornatrium und Chlorkalium:

Fast gesättigte Chlorkalium- und Chlornatriumlösung wurden im Dilatometer zusammengebracht. 15 ccm der 3,70 g KCl enthaltenden einen Lösung wurden zweimal mit je 12 ccm der anderen gemischt, es traten Contractionen von a) 8,4 cmm, b) 2,9 cmm auf.

3. Schwefelsaure Magnesia und Natriumsulfat.

10,0 ccm einer sehr concentrirten Bittersalzlösung, 2,756 g $MgSO_4$ enthaltend, gaben beim Mischen mit je 18,75 ccm Natriumsulfatlösung (je 1,63 g Na_2SO_4 oder $^1/_2$ Molecül pro Molecül $MgSO_4$ enthaltend) eine Contraction von a) 71,6 cmm, b) 15,6 cmm, c) 2,9 cmm.

4. Schwefelsaures Natron und Chorkalium.

10,0 ccm der oben (2) benutzten Chlorkaliumlösung (2,467 g KCl enthaltend) wurden dreimal mit je 16,4 ccm der Natriumsulfatlösung — je 1,09 Molecül Na_2SO_4 pro Molecül NaCl — gemischt, es wurde eine geringe Dilatation beobachtet von a) + 0,2 cmm, b) + 0,6 cmm, c) + 1,2 cmm.

Es zeigt sich aus den Versuchen, dass selbst bei Salzlösungen, die nicht chemisch aufeinander wirken, nicht unbeträchtliche Volumenänderungen auftreten, wie dies schon vielfach beobachtet wurde. Zur Erklärung der Erscheinung nimmt man an, dass sich die Salze im Verhältniss ihrer Verwandtschaft zum Wasser sich in dieses theilen, wenn nicht Doppelsalzbildungen eintreten, was z. B. bei 3 wohl der Fall sein wird. Dass bei 4 eine geringe Dilatation auftritt, lässt sich durch die partielle Umsetzung in K_2SO_4 und NaCl, die auch anderweitig nachgewiesen ist, erklären.

b) Neutralisationen.

Neutralisationsversuche wurden mit zwei Säuren einerseits und drei Basen andererseits angestellt. Die Säuren waren:

verdünnte Salzsäure
verdünnte Schwefelsäure
} beide 1,189 normal, d. h. 1,189 Grammäquivalente Säure im Liter enthaltend.

Die Basen waren Kali-, Natron- und Ammoniaklösung von genau dem entsprechenden Titer, also 1,189 normal.

Zur Herstellung der Säurelösungen dienten die reinen Handelsproducte, zur Herstellung der Kalilösung das mit Alkohol gereinigte Kali des Handels, zur Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium hergestelltes Aetznatron, das Ammoniak wurde vorher frisch über Kalk destillirt.

Ganz kohlensäurefrei waren die Lösungen ohne Anwendung von Barythydrat nicht zu erhalten. Der Gehalt der Säuren war mittelst abgewogener grösserer Mengen chemisch reinen wasserfreien Natriumcarbonats titrimetrisch (Methylorange als Indicator) genau bestimmt.

In dem Verhältnisse, wie sie sich neutralisiren, wurden nun Säure und Basis in das Dilatometer gebracht, und zwar so, dass die der Berechnung zu Grunde gelegte Säure in das obere Gefäss gebracht wurde, die Lauge in das untere. Um sicher zu sein, dass alle Säure neutralisirt werde und zur sicheren Verhütung von eventueller Kohlensäureentwickelung wurde stets ein kleiner Ueberschuss an Basis angewendet. Wegen der bedeutenden Wärmeentwickelung bei der Neutralisation trat immer erst nach 10 — 20 Minuten Constanz des Volumens ein.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der sechs möglichen Combinationen; jeder Versuch wurde doppelt ausgeführt.

		Säure ccm	Basis ccm	Ueberschuss an Basis ccm	Gef. Dilatation ccm	Dilatation pro Aequivalent	Dilatation pro Molecül Mittel	Dilat. pro Molecül nach Ostwald bei Normallösungen
$HCl + KOH$	*a*	39,23	39,92	0,69	+939,7	+20,15	+20,18	+19,52
	b	19,93	20,13	0,20	+478,6	+20,20		
$HCl + NaOH$	*a*	19,49	19,94	0,50	+454,2	+19,60	+19,60	+19,24
	b	39,29	39,61	0,32	+914,9	+19,59		
$HCl + NH_3$	*a*	24,93	25,10	0,17	−188,6	− 6,37	− 6,40	− 6,57
	b	24,89	25,10	0,21	−191,0	− 6,44		
$H_2SO_4 + KOH$	*a*	19,62	19,92	0,30	+293,6	+12,59	+25,10	+23,80
	b	39,42	39,83	0,41	+587,0	+12,52		
$H_2SO_4 + NaOH$		$19,6\frac{9}{3}$	19,90	0,21	+279,4	+11,93	+23,86	+22,96
	b	$19,2^3$	19,40	0,17	+272,9	+11,93		
$H_2SO_4 + NH_3$	*a*	19,01	19,40	0,39	−315,9	−14,10	−28,26	−28,70
	b	39,22	39,70	0,48	−668,4	−14,15		

Die Tabelle zeigt zunächst die gute Uebereinstimmung der Versuche untereinander; sie lässt aber auch die Uebereinstimmung mit den Resultaten Ostwald's erkennen, der auf dem Wege der specifischen Gewichtsbestimmung Versuche über die Volumenänderungen bei der Neutralisation ausführte.[1])

Die Zahlen Ostwald's sind in der letzten Rubrik der Tabelle angeführt. Ihrer Grösse nach weichen sie allerdings von den hier gefundenen etwas ab, dies erklärt sich jedoch daraus, dass Ostwald mit Normallösungen, also anderen Concentrationen arbeitete.

Zur Ableitung allgemeiner Beziehungen berechnete Ostwald die Differenzen der Dilatationen pro Gramm-Aequivalent Basis für dieselbe Säure und fand, dass diese Zahlen für je dieselben beiden Basen annähernd gleich gross sind, welches auch die verwendete Säure war. Die gleiche Regelmässigkeit ergeben die oben gefundenen Werthe, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Kali — Natron		Kali—Ammoniak		Natron—Ammoniak	
	Ostwald	Knöfler	Ostwald	Knöfler	Ostwald	Knöfler
Salzsäure . .	0,28	0,58	26,09	26,58	25,81	26,00
Schwefelsäure	0,42	0,62	26,25	26,68	25,83	26,06

c) Ausfällung von Niederschlägen.

Das Dilatometer gestattet auch, Volumenänderungen bei solchen Reactionen zu bestimmen, wo wegen der eintretenden Ausscheidung von Niederschlägen die specifische Gewichtsmethode nicht mehr verwendbar ist. Solche Volumenänderungen wurden bei einigen unlöslichen Erdalkalisalzen ($BaSO_4$, $BaCO_3$, $BaCrO_4$, $SrCO_3$, $CaCO_3$) und Kupferoxydhydrat ($Cu(OH)_2$) gemessen. Die Erdalkali-, resp. Kupferlösung wurde in das obere Gefäss des Apparates gebracht, die des entsprechenden Fällungsmittels in kleinem Ueberschuss in das untere. Kupferhydroxyd wurde je zweimal aus Chlorid- und Sulfatlösung gefällt. Die verwendeten Lösungen waren:

1) Vergl. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **18**. p. 353. 1878.

$^2/_3$ Normalchlorbariumlösung
1,0328 Normalchlorstrontiumlösung
1,046 Normalchlorcalciumlösung
Normalkupferchloridlösung
Normalkupfersulfatlösung
0,992 Normalnatronlauge
Normalnatriumcarbonatlösung
Normalnatriumsulfatlösung
1,468 Normalkaliumchromatlösung

(Unter Normallösung ist dem gewöhnlichen Gebrauche entsprechend eine solche verstanden, die pro Liter ein Gramm-Aequivalent enthält.) Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

	Metall-lösung ccm	Fällungs-mittel ccm	Ueber-schuss des Fällungs-mittels ccm	Dilat. cmm	Dilat. pro Molecül
$BaSO_4$	14,87	10,20	0,28	+208	42,6
	14,49	10,24	0,58	+205	42,4
$BaCO_3$	17,13	12,65	0,62	+287	50,4
	19,85	14,35	1,12	+337	50,9
$BaCrO_4$	19,90	9,50	0,40	+211	31,9
$SrCO_3$	19,85	21,0	0,67	+485	48,4
	19,85	21,0	0,67	+481	48,8
$CaCO_3$	13,36	15,40	1,10	+352	47,8
	10,64	12,43	1,29	+281	47,3
	19,80	22,50	1,78	+492	47,5
$Cu(OH)_2$ *a*	19,88	23,16	2,68	+486	49,2
$Cu(OH)_2$ aus $CuCl_2$	10,00	14,32	4,18	+245	49,0
$Cu(OH)_2$ *b*	11,24	12,41	1,60	+250	44,4
$Cu(OH)_2$ aus $CuSO_4$	9,14	10,30	1,51	+204	44,6

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die Moleculardilatationen sich in Bezug auf ihre Grösse sehr nahe kommen, aber doch nicht übereinstimmen, die Dilatationen für denselben Niederschlag aus denselben Lösungen zeigen sehr gute Uebereinstimmung, dagegen ergibt sich z. B. für Kupferoxydhydrat, je nachdem es aus Chlorid oder Sulfat gefällt ist, eine verschiedene Zahl. Der nachweisbar geringe Einfluss des überschüssigen Fällungsmittels wurde hierbei nicht in Rechnung gezogen.

Stellt man sich den Vorgang z. B. bei der Fällung von $BaSO_4$ schematisch auf, so findet man, dass man auch das Volumen des Niederschlags bestimmen kann, es ist:

$$\text{Vol.}(BaCl_2 + mH_2O) + \text{Vol.}(Na_2SO_4 + nH_2O) = \text{Vol.}(BaSO_4) + \text{Volumen}[NaCl + (m+n)H_2O].$$

Die Daten der linken Seite sind alle direct gegeben oder berechenbar, das Volumen der entstehenden Chlornatriumlösung (rechts) aber auch, denn das Gewicht des gebildeten Chlornatriums lässt sich berechnen, das zur Lösung desselben vorhandene Wasser ebenso (= m + n), und man kann aus diesen beiden Daten nach den früheren Bestimmungen aus den Tabellen das gesuchte Volumen der Salzlösung finden und durch Subtraction dieser Grösse vom angewandten Volumen das des Niederschlags. Man könnte so also specifische Gewichte von Niederschlägen in der Lösung selbst bestimmen; eine grosse Genauigkeit ist allerdings nicht zu erwarten, weil der Werth das Volumen des Niederschlags von vier einzeln zu bestimmenden Grössen abhängt: den beiden angewandten Volumen, dem resultirenden der Salzlösung und der gefundenen Dilatation.

Verwendung des Apparates zur Constatirung der Veränderungen der Niederschläge nach dem Fällen.

Wir sehen im Laufe der Zeit bei einer grossen Anzahl von Niederschlägen Veränderungen erfolgen, über deren Natur wir wenig wissen, da uns die chemische Analyse zur Entscheidung solcher Fragen gewöhnlich im Stiche lässt, indem sich die Niederschläge dann auch beim Abfiltriren u. s. w. schon zersetzen. Hier gestattet die dilatometrische Methode oft eine sichere Entscheidung. Findet ein Uebergang von einer Modification in die andere statt, so wird, da die zweite die stabilere sein muss, nach bisherigen Beobachtungen, eine Contraction eintreten. Im anderen Falle könnte höchstens Wasserabspaltung oder anderweitige chemische Zersetzung erfolgen, die eine Dilatation nach sich ziehen muss.

Als interessantes Beispiel hierfür wurde zunächst kohlensaurer Kalk untersucht. Wenn man kohlensauren Kalk bei ca. 17° im Dilatometer fällt, so beobachtet man, dass das Volumen eine Zeit lang, 10—15 Minuten, immer noch zunimmt, während die Fällungen mit Barium und Strontiumcarbonat in dieser Zeit schon beendet sind. Damit stimmt auch das Aussehen der Niederschläge überein. Letztere fallen sehr schnell krystallinisch nieder, während Calciumcarbonat

viel langsamer ebenso krystallinisch wird. In der Annahme, dass sich hier erst wasserhaltiger amorpher Niederschlag abscheidet, der sich aber schnell zersetzt, versuchte man, durch Fällen bei 0° das Hydrat möglichst unzersetzt zu erhalten, der Versuch gelang. Nach der Mischung und ersten Dilatation vergrösserte sich das Volumen bei 0° nur noch sehr wenig; als man es aber auf 17° erwärmte, trat eine grössere Dilatation auf als der Temperaturerhöhung entsprach, und beim Wiederabkühlen auf 0° wurde der alte Stand bei weitem nicht wieder erreicht, es hatte also eine dauernde Dilatation stattgefunden. Folgendes sind die Zahlen von 2 Versuchen:

	nach 20 Min. Stand, nach dem Mischen bei 0°	Stand nach dem Erw. auf 17° und wieder Abkühlen auf 0°	Zersetzungsdilatation	Zers. Dilatation pro Molecul $CaCO_3$
19,8 ccm 1,082 = Normal-$CaCl_2$-Lös. + 22,5 ccm Normal-Na_2CO_3-Lösung	475,0	510,5	+45.5	+4.24
15,0 ccm Zweifach-Normal-$CaCl_2$-Lös. 32,00 ccm Normal-Na_2CO_3-Lösung	572,0	635,0	+63.0	+4,20

Ganz entsprechend war auch das Aussehen des Niederschlags. Bei 0° erschien er amorph wie Thonerde und erfüllte — voluminös — das ganze Gefäss. In dem Maasse, wie das Dilatometer eine Zersetzung anzeigte, wurde er krystallinisch und fiel nieder. Wäre der amorphe Niederschlag ein amorpher wasserfreier kohlensaurer Kalk, so könnte der Uebergang desselben in die krystallinische nach allen bisherigen Beobachtungen dichtere Modification nur eine Contraction bedingen, die dabei auftretende Dilatation macht es daher unzweifelhaft, dass in dem amorphen Niederschlag ein hydratisirtes Carbonat vorliegt, eine Thatsache, die bisher vermuthet wurde, aber wohl noch nicht bewiesen war.

Beim Fällen der Haloidsalze des Bleis, eine Reaction, die man für sehr einfach und glatt verlaufend hält, zeigt das Dilatometer, dass der Process ziemlich complicirt sein muss: es findet nicht nur, lange nachdem die Temperaturausgleichung stattgefunden hat, eine langsame aber stetige Volumenzunahme statt, sondern neue Mengen Fällungsmittel geben, nachdem schon mehr als die zum Ausfällen nöthigen Mengen Haloidsalz (Kalisalz) zugesetzt waren, noch grosse Dilatationen

Aus zahlreichen Versuchen mit Chlor-, Brom- und Jodblei, die nicht näher angegeben werden sollen, weil es nicht gelungen ist, irgend welche Regelmässigkeiten aufzufinden, geht als zweifellos hervor, dass hier noch nicht studirte chemische Nebenreactionen stattfinden müssen: nur physikalischer Natur können diese deshalb nicht sein, weil sie von einer Dilatation begleitet sind, und stabilere Formen als die dichteren nur unter Contraction entstehen.

Verwendung des Dilatometers zur Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten.

Man hat, besonders zur Ermittelung von Affinitätsgrössen, die Geschwindigkeiten verschiedener Reactionen bestimmt. Ein in dieser Beziehung viel bearbeitetes Beispiel ist die Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren. Der dabei verlaufende chemische Process besteht bekanntlich in einer Wasseraufnahme des Rohrzuckers und Spaltung des Productes in zwei Zuckerarten, Dextrose und Lävulose entsprechend der folgenden Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Die Säure tritt also nicht direct in Reaction. Bisher hat man den Grad der Zersetzung durch Polarisation bestimmt. Das Verfahren ist aber sehr mühsam und auch nicht besonders genau, weil während der doch 1—2 Minuten dauernden Messung der Process schon weiter geht und eventuell Störungen erleidet, auch gibt die eintretende Volumenänderung einen Fehler in der Bestimmung, der bis über 1% betragen kann, auf den übrigens bisher noch nicht Rücksicht genommen wurde.

Diese Volumenänderung bietet nun ein sehr geeignetes Mittel zur Verfolgung des Grades der Inversion in jedem Zeitmomente ohne Störung des Processes und bei beliebiger Temperatur.

Da bei dem Processe Wasser gebunden wird, war eine Contraction zu erwarten, deren Grösse ein Maass für den Grad der Zersetzung bilden könnte. Die angestellten Versuche haben beides bestätigt. Dieselben wurden so ausgeführt, dass in das obere Gefäss des Dilatometers die Rohrzuckerlösung gebracht

wurde, in das untere die zur Invertirung dienende verdünnte Säure. Nachdem der Temperaturausgleich stattgefunden hatte, wurden die Lösungen durch Oeffnen des Hahnes *a* (s. Figur) und leises Schwenken des Apparates gemischt und in Zeiträumen von 5 bis 25 Minuten die Temperatur des Bades und der Stand in der Capillare beobachtet und letztere auf die Anfangstemperatur reducirt.

Da mit der speciellen Verfolgung der Reactionsgeschwindigkeit ihrer absoluten Grösse nach und in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Concentration, Säuremenge und Inversionsvermögen der Rahmen vorliegender Arbeit ein zu weiter geworden wäre, wurden nur Versuche mit Salzsäure gemacht; ein regelmässiger Verlauf der Geschwindigkeitscurven bildet den Beweis für die Brauchbarkeit des Dilatometers zur Verfolgung der Inversionsgeschwindigkeit. Da es demgemäss auch belanglos ist, in welchen Maassen die gefundenen Dilatationen angegeben werden, so sind dieselben in Folgendem in Millimetern, wie sie direct an der Capillare abgelesen wurden, gegeben (1 mm der Capillare entsprach 0,400 cmm).

Versuche.

1. 13,59 ccm Rohrzuckerlösung, 7,920 g Rohrzucker enthaltend, wurden mit 11,14 ccm reiner Salzsäure von 1,17 specifischem Gewicht invertirt.

2. 10,36 ccm Rohrzuckerlösung, 6,038 g Rohrzucker enthaltend, mit 11,04 ccm verdünnter Salzsäure von 1,097 specifischem Gewicht invertirt.

3. 10,61 ccm Rohrzuckerlösung, 4,616 g Rohrzucker enthaltend, mit 11,07 ccm verdünnter Salzsäure von 1,062 specifischem Gewicht invertirt.

4. 16,39 ccm Rohrzuckerlösung, 3,768 g Rohrzucker enthaltend, mit 24,43 ccm verdünnter Salzsäure von 1,062 specifischem Gewicht invertirt.

Zeit in Minuten	1 Contraction mm	1 Diff. pro Minute	2 Contraction mm	2 Diff. pro Minute	3 Contraction mm	3 Diff. pro Minute	4 Contraction mm	4 Diff. pro Minute
5	258	+51,6	91	+18,2	52	10,4	91	18,2
10	300	+ 4,2	113	+ 4,4	65	2,6	113	4,4
15	306	+ 1,2	128	+ 3,0	77	2,4	133	4,0
20	307	+ 0,2	149	+ 4,2	88,5	2,3	152	3,8
25	307	+ 0,0	166	+ 3,4	99,5	2,2	170	3,6
30	305	— 0,4	182	+ 3,2	110	2,3	187	3,4
35	303	— 0,4	194	+ 2,4	120	2,0	204	3,4
40	302	— 0,2	204	+ 2,0	129	1,85	220	3,2
45	301,5	— 0,1	214	+ 2,0	138	1,8	235	3,0
50	301,5	— 0,0	222	+ 1,6	147	1,8	250	3,0
55	301	— 0,1	227	+ 1,0	155	1,6	265	3,0
60	300,5	— 0,1	233	+ 1,2	163	1,6	279	2,8
65	300	— 0,1	238	+ 1,0	170	1,4	292	2,6
70	299,5	— 0,1	242	+ 0,8	177	1,4	305	2,6
75	298	— 0,2	246	+ 0,8	184	1,4	317	2,4
80	297,5	— 0,1	248	+ 0,4	188,5	0,9	328	2,2
85	297	— 0,1	249	+ 0,2	195	1,3	339	2,2
90	296,5	— 0,1	251	+ 0,4	200,5	0,9	349	2,0
95	296	— 0,1	254	+ 0,6	206	1,1	359	2,0
100	295	— 0,2	255	+ 0,2	210,5	0,9	368,5	1,9
110	294	— 0,1	257,5	+ 0,25	219	0,85	387	1,7
120	293	— 0,1	259,5	+ 0,20	226	0,70	404	0,7
150	291	— 0,07	—	—	245	0,63	450	0,6
175	288	— 0,12	—	—	258	0,52	—	—
200	284	— 0,16	—	—	270	0,48	—	—
225	—	—	—	—	281	0,44	—	—
2840	229	— 0,02	—	—	—	—	—	—
1080	—	—	255	—0,004	—	—	—	—
7 Tage	—	—	—	—	—	—	590,5	—
8 Tage	—	—	—	—	—	—	594,5	—

Die in der Tabelle mitgetheilten Zahlen sind nicht die direct beobachteten, sondern sind aus den aus den beobachteten Daten construirten Curven, durch graphische Interpolation abgeleitet. Der regelmässige Verlauf dieser Curven ist aus den angeführten Zahlen zu ersehen, besonders regelmässig ist die Curve von Versuch 4, wo grössere Anfangsvolumina gewählt wurden. Sehr wesentlich ist hierbei, dass man die Temperatur des Wasserbades möglichst constant hält, denn ein geringer Fehler in der Bestimmung der Temperatur macht hier sehr viel aus.

Ein kleiner Uebelstand der Dilatometermethode liegt dabei nur darin, dass zunächst eine Mischungscontraction der beiden Lösungen auftritt, nach deren in wenigen Minuten erfolgten

Beendigung man erst an der Capillare die eigentliche Reaction verfolgen kann. Die Curve aus Versuch 1 zeigt, wie auch aus den Differenzen der Contractionen pro Minute hervorgeht, eine eigenthümliche von den anderen abweichende Form; nachdem sie schnell angestiegen ist, fällt sie wieder, d. h. das Volumen nimmt wieder zu, eine Erscheinung, die beim Versuch 2 und verschiedenen hier nicht angeführten beobachtet wurde. Da dieselbe in dem Maasse schwächer auftritt, als man die Säure verdünnter anwendet, beim 4. Versuch war sie z. B. nach 8 Tagen noch nicht zu beobachten, so muss sie auf einer durch die Säure verursachten Zersetzung des Invertzuckers beruhen. Ueber die Natur derselben gibt das Dilatometer auch einigen Aufschluss. Läge nur eine physikalische Veränderung vor, so könnte, da die stabileren Modificationen immer die dichteren sind, keine Volumenzunahme stattfinden. Die Zersetzung muss also eine chemische sein, eine Zersetzung, wahrscheinlich unter Wasserabgabe, daher die Ausdehnung. Es entspricht dies ganz der sonst beobachteten Abnahme der Linksdrehung bei längerer Einwirkung der invertirenden Säure.

In derselben Weise wie die Inversion des Rohrzuckers lassen sich aber andere allmählich vor sich gehenden Reactionen, z. B. auch Esterificationen mit dem Dilatometer verfolgen.

Die vorstehenden Versuche haben die vielfache Anwendungsfähigkeit der beschriebenen dilatometrischen Methode gezeigt und einzelne neue Thatsachen, z. B. dass das frisch gefällte amorphe Calciumcarbonat ein Hydrat ist, bewiesen. Dieselbe wird, nachdem man angefangen hat, bei Erforschung von Reactionen nicht neben den Wärmetönungen die Volumenänderungen in Rücksicht zu ziehen, ferner das bequemste und beste Mittel bilden, diese zu bestimmen.

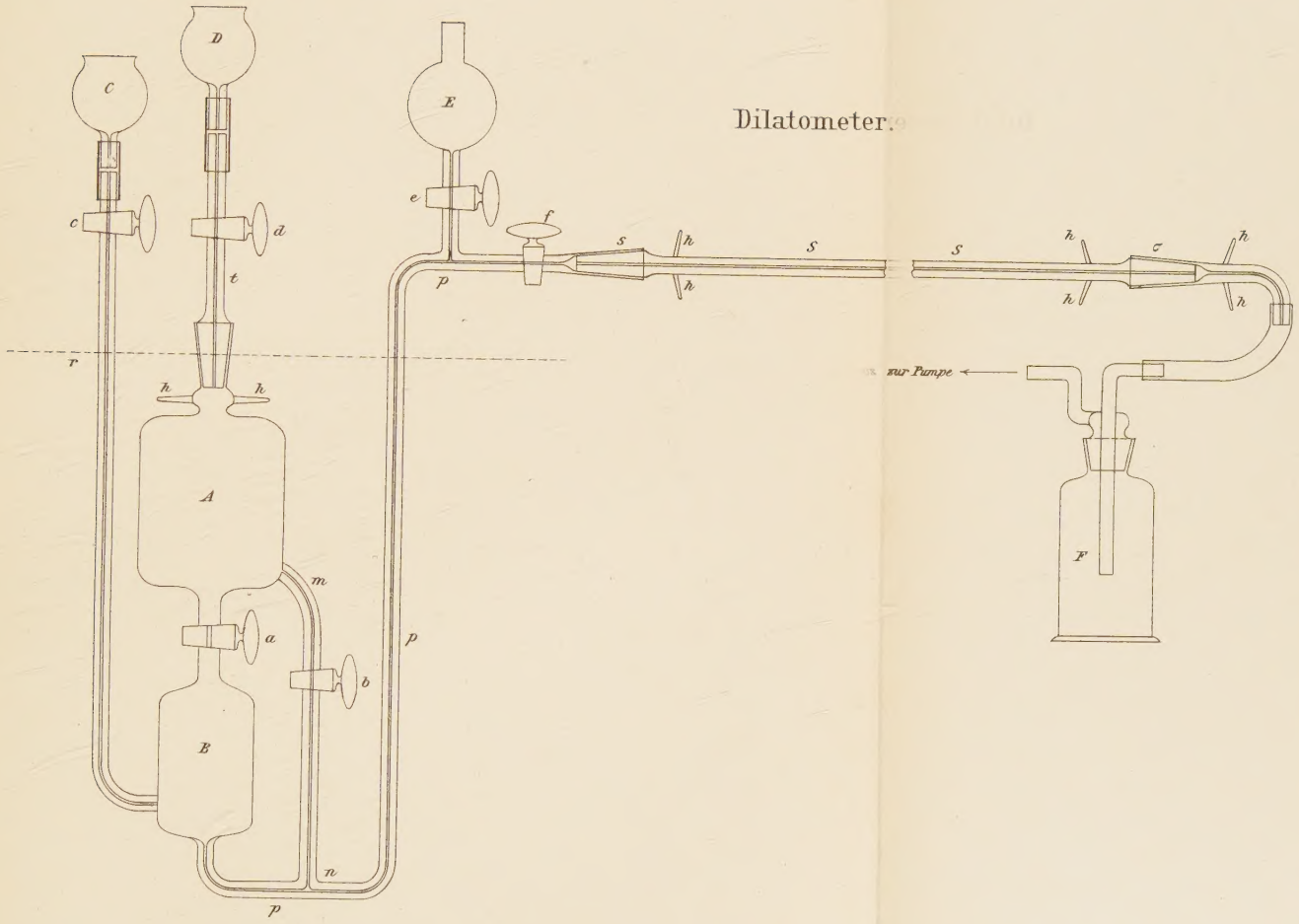
Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Hrn. Professor Dr. Eilhard Wiedemann für die reiche Anregung zu der Arbeit, sowie die Unterstützung, welche er mir bei derselben zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Erlangen, Physikalisches Institut.

VITA.

Ich, Oskar Johannes Knöfler, wurde am 24. Juni 1863 zu Gröba in Sachsen geboren. Ich besuchte 1873—1879 die Realgymnasien zu Borna und Chemnitz und 1879–1882 die kgl. höhere Gewerbschule zu Chemnitz. Nach Absolvirung der chemischen Abtheilung derselben war ich $2^1/_2$ Jahre als Chemiker praktisch thätig. Hierauf studirte ich von Ostern 1885–1888 auf den Universitäten Leipzig, Berlin und Erlangen Naturwissenschaften, insbesondere Physik und Chemie.

Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren Biedermann, Gordan, Hankel, Jessen, Landolt, Liebermann, v. Meyer, Tiemann, Vogel, Weddige, G. Wiedemann, E. Wiedemann, Wislicenus, Zirkel und arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren G. Wiedemann in Leipzig und E. Wiedemann in Erlangen.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern fühle ich mich zu grösstem Danke verpflichtet.

Dilatometer.